

А. Э. Федосеева*, Н. Р. Дудова

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
г. Белгород

*fedoseeva@bsu.edu.ru

ЭВОЛЮЦИЯ КАРБОНИТРИДОВ $M(C,N)$ В 9 % Cr МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЯХ В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ

Высокохромистые стали мартенситного класса с различным содержанием вольфрама (2 и 3 вес.%) были испытаны на длительную прочность при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и приложенных напряжениях от 100 до 220 МПа. Обе стали демонстрируют перелом на кривой *Приложенное напряжение – время до разрушения* при времени испытания $\sim 2\ 000$ ч. Двухфазное разделение карбонитридов $M(C,N)$ на Nb- и V-обогащенные частицы происходит в процессе отпуска. Было обнаружено, что перелом на кривой *Приложенное напряжение – время до разрушения* для исследуемых сталей не связан с укрупнением этих частиц или их трансформацией в Z-фазу.

Ключевые слова: мартенситные стали, ползучесть, карбонитриды $M(C,N)$, Z-фаза.

A. E. Fedoseeva, N. R. Dudova

THE EVOLUTION OF $M(C,N)$ CARBONITRIDES IN 9 % Cr STEELS UNDER CREEP

Two 9Cr-3Co-0.5Mo-VNb steels with 2 and 3 wt.%W were crept at 650°C under applied stresses ranging from 100 to 220 MPa. Both steels exhibit the creep strength breakdown at a rupture time of $\sim 2\ 000$ h. The two-phase separation of $M(C,N)$ carbonitrides to Nb- and V-rich particles occurs during tempering. The creep strength breakdown was not related to the coarsening of these particles or their transformation into Z-phase.

Keywords: martensitic steels, creep, $M(C,N)$ carbonitrides, Z-phase.

9–12 % Cr мартенситные стали используются как материал для элементов котлов и паропроводов в энергоблоках нового поколения, способных работать при температурах выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, 2]. Значительное повышение длительной прочности этих сталей связано с дисперсией наноразмерных карбонитридов $M(C,N)$, однако каким образом эти частицы участвуют в сопротивлении ползучести сталей до сих пор точно не установлено. Известно, что эти частицы выделяются внутри реек и обеспечивают дисперсионное упрочнение, тем самым стабилизируя реечную структуру отпущенного троостомартенсита в условиях эксплуатации [1–3]. Карбонитриды $M(C,N)$ являются неравновесной фазой и в процессе

эксплуатации замещаются равновесной Z-фазой. Для 11 % Cr сталей снижение длительной прочности из-за появления перелома на кривой *Приложенное напряжение – время до разрушения* связывают с трансформацией наноразмерных карбонитридов $M(C,N)$ в крупные частицы Z-фазы [3]. Эта трансформация – диффузионно-контролируемый процесс, и легирующие элементы типа W могут замедлить растворение мелких частиц. Цель работы – установить влияние вольфрама на эволюцию карбонитридов $M(C,N)$ в процессе старения и ползучести при 650 °С.

В качестве материала исследования были выбраны экспериментальные плавки сталей мартенситного класса, отличающиеся друг от друга содержанием вольфрама. Химический состав представлен в таблице.

Химический состав изучаемых сталей

Вес. %	C	Cr	Co	Mo	W	V	Nb	B	N	Si	Mn
Сталь с 2 % W	0,12	9,3	3,1	0,44	2,0	0,2	0,06	0,005	0,05	0,08	0,2
Сталь с 3 % W	0,12	9,5	3,2	0,45	3,1	0,2	0,06	0,005	0,05	0,06	0,2

Образцы изучаемых сталей были подвергнуты термической обработке, состоящей из нормализации с 1050 °С с охлаждением на воздухе, и отпуска при 750 °С в течение 3 часов с последующим охлаждением на воздухе. Испытания на длительную прочность проводили при $T = 650$ °С и приложенном напряжении 100–220 МПа с шагом 20 МПа. Микроструктурные исследования проводились с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) тонких фольг и углеродных реплик. Анализ фазового состава сталей и идентификация частиц вторых фаз проводились методами энергодисперсионной спектроскопии и идентификации кристаллической решетки. Равновесная мольная доля частиц и их химический состав были рассчитаны с использованием программы Thermo-Calc (база данных TCFe6).

Расчет в программе Thermo-Calc предсказывает разделение карбонитридов на Nb(C,N), (Nb,V)N и (V,Nb)N (рис. 1). Мольная доля частиц $M(C,N)$ снижается с увеличением содержания W. С другой стороны, химический состав этой фазы не зависит от содержания W в твердом растворе.

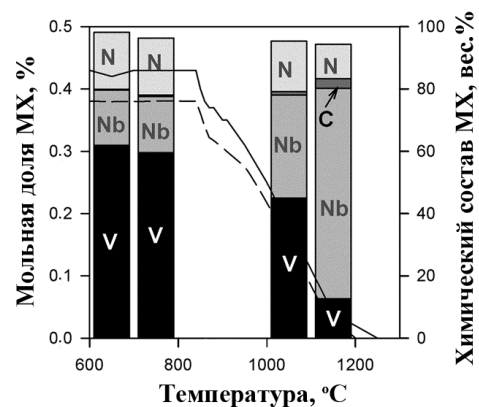


Рис. 1. Мольная доля частиц $M(C,N)$ и их химический состав, рассчитанный в Thermo-Calc для сталей с 2 %W (сплошная линия) и 3 % W (пунктирная линия) соответственно.

По результатам эксперимента в обеих сталях после нормализации с 1050 °С и отпуска при 750 °С было обнаружено 3 типа частиц М (С,N). Первый тип – карбонитриды М (С,N), обогащенные ниобием, с размером более 300 нм (рис. 2, а). Эти крупные частицы остались нерастворенными при нормализации. Их мольная доля пренебрежительно мала. Второй тип – карбиды NbC круглой формы и средним размером 40 нм (рис. 2, б), они выделяются в процессе самоотпуска после нормализации и/или низкотемпературного отпуска на решеточных дислокациях. Третий тип – нитриды VN выделяются в форме пластин со средним размером 20 нм (рис. 2, в) в процессе отпуска при 750 °С гомогенно внутри ферритной матрицы.

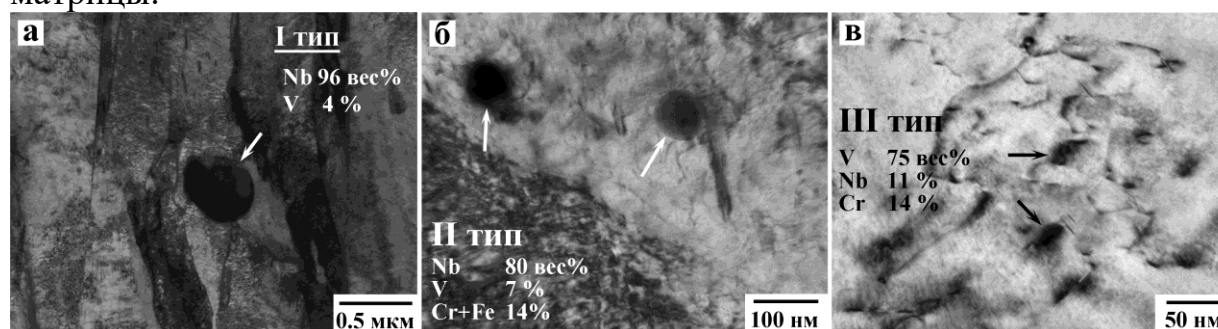


Рис. 2. Микроизображения карбонитридов М(С,N): а, б – после нормализации с 1050 °С; в – после отпуска при 750 °С

Обе стали после испытаний на длительную прочность при 650 °С демонстрируют перелом на кривой *Приложенное напряжение – время до разрушения* при времени до разрушения ~ 2 000 ч (рис. 3). Увеличение содержания вольфрама с 2 до 3 % приводит к повышению напряжения, при котором наблюдается точка перелома, с 140 МПа до 160 МПа. Переход от краткосрочных испытаний к длительным приводит к деградации длительной прочности.

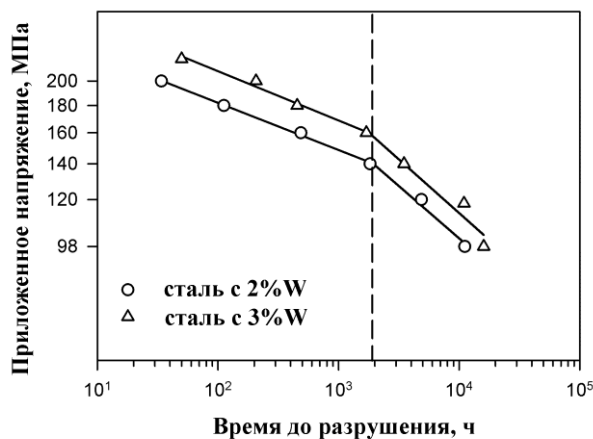


Рис. 3. Временная зависимость приложенного напряжения для сталей с 2 % W и 3 % W при 650 °С

При 650 °С мольная доля частиц $M(C,N)$ сохраняется неизменной в захватной и рабочей частях образца. Длительный отжиг и ползучесть провоцируют изменения размера карбонитридов $M(C,N)$ и морфологию V-обогащенных частиц.

Круглая форма наноразмерных частиц $Nb(C,N)$, относящихся ко 2 типу частиц, сохраняется при длительном отжиге и ползучести в обеих сталях (рис. 4, а, в). Увеличение содержания вольфрама привело к замедлению укрупнения частиц $Nb(C,N)$ и в рабочей зоне, и в зоне захвата (рис. 5, а, б). Трансформации частиц $Nb(C,N)$ в крупную Z-фазу при длительном отжиге и ползучести не обнаружено в обеих сталях.

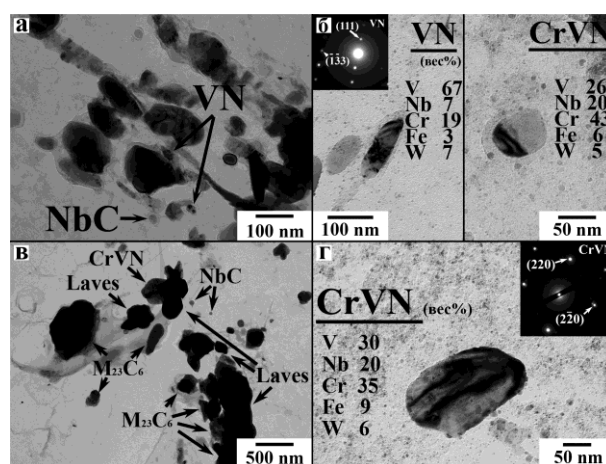


Рис. 4. Изображение образцов сталей с 2 % W – а, б, в и 3 % W – г после ползучести при 650 °С

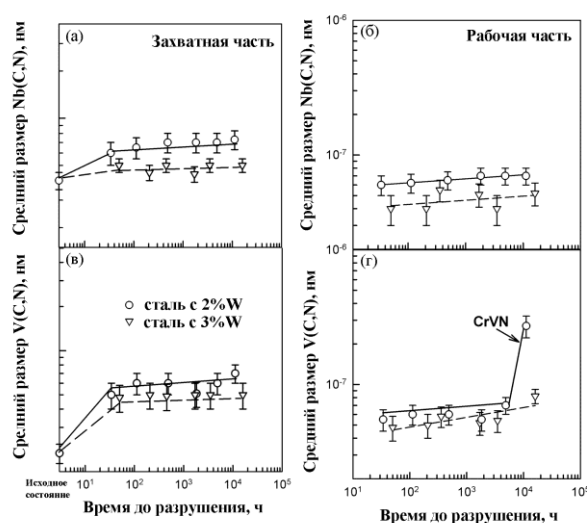


Рис. 5. Влияние вольфрама на средний размер частиц $M(C,N)$ при старении – а, в и ползучести – б, г

Карбонитриды $V(C,N)$, относящиеся к 3 типу частиц, нестабильны в размерах: под действием длительного старения длина и ширина частиц увеличивается в 2 и 1,5 раза соответственно в обеих сталях. Как результат, частицы стремятся приобрести равноосную форму. Напротив, в условиях ползучести карбонитриды $V(C,N)$ сохраняют пластинчатую форму (рис. 4, б).

Основное отличие между двумя сталями заключается в возникновении трансформации V-обогащенных частиц в Z-фазу. В стали с 2 %W были обнаружены несколько частиц, обогащенных Cr (43 вес.%), V (26 %) и Nb (20 %), с размером 70 нм после испытания при 120 МПа в течение 4 869 ч (рис. 4, б). Эти частицы имели круглую форму и были идентифицированы как частицы Z-фазы (CrVN). После испытаний при 100 МПа, 11 151 ч, карбонитриды $V(C,N)$ не были зафиксированы, они были полностью замещены частицами Z-фазы (CrVN) со средним размером 270 нм (рис. 4, в). Однако, в стали с 3 % W начало трансформации V-обогащенных частиц в Z-фазу было выявлено только

через 16 000 ч испытаний (100 МПа). Средние размеры частиц V(C,N) и CrVN практически одинаковы и лежат в интервале 50–80 нм.

Анализ экспериментальных данных показал, что перелом на кривой *Приложенное напряжение – время до разрушения* не связан с трансформацией V-обогащенных частиц в Z-фазу в обеих сталях, поскольку начало этой трансформации наблюдается при времени, более высоком, чем время, при котором возникает перелом. Более того, укрупнение карбонитридов M(C,N) не ведет к появлению перелома. Размеры этих частиц в кратковременном и длительном регионах ползучести приблизительно одинаковы. Несомненно, что растворение V-обогащенных частиц снижает сопротивление ползучести 9 % Cr стали. Однако, в этих двух сталях деградация длительной прочности имеет другую природу, поскольку через 16 000 ч испытаний длительная прочность обеих сталей практически одинакова, несмотря на тот факт, что трансформация V-обогащенных частиц в Z-фазу полностью завершена в стали с 2 % W и только начинается в стали с 3 % W.

Таким образом, повышение содержания вольфрама с 2 до 3 % сдерживает укрупнение Nb-обогащенных карбонитридов M(C,N) в процессе старения и ползучести. Одновременно с этим вольфрам сильно влияет на трансформацию V-обогащенных частиц в Z-фазу. Дополнительный 1 % W смещает начало этого превращения с 5 000 ч до 16 000 ч испытаний. Однако эта трансформация не связана с появлением перелома на кривой *Приложенное напряжение – время до разрушения*, который наблюдается через 2 000 ч испытания. Длительная прочность обеих сталей имеет практически одинаковое значение, несмотря на значительные различия в дисперсии карбонитридов M(C,N). Можно предположить, что существуют другие причины снижения сопротивления ползучести 9 % Cr сталей при длительных испытаниях на ползучесть.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00173).

ЛИТЕРАТУРА

1. Abe F. Kern T.-U., Viswanathan R. Creep-resistant steels // Woodhead Publishing in Materials. 2008. P. 678.
2. Кайбышев Р. О., Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // ФММ. 2009. Т. 108, №. 5. С. 1–15.
3. Кайбышев Р. О., Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А. Формирование Z-фазы и перспективы применения сталей мартенситного класса с 11 % Cr для работы при температурах выше 590 °C // МиТОМ. 2010. № 3(657). С. 4–14.